

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 072 569 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
31.01.2001 Patentblatt 2001/05

(51) Int Cl.7: **C04B 35/043**, C04B 35/443,  
C04B 35/66, C03B 7/086,  
C03B 5/167, C03B 17/04

(21) Anmeldenummer: 99113390.1

(22) Anmeldetag: 10.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder:  
• **Schott Glas**  
**55122 Mainz (DE)**  
Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE DK ES FI FR GR IE IT LI LU MC NL PT**  
**SE AT CY**  
• **CARL-ZEISS-STIFTUNG**  
trading as **SCHOTT GLAS**  
**55122 Mainz (DE)**  
Benannte Vertragsstaaten:  
**GB**

(72) Erfinder:  
• **Zborowski, Janusz, Dr.**  
**55218 Ingelheim (DE)**  
• **Eichhorn, Uwe, Dr.**  
**55126 Mainz (DE)**  
• **Aloy-Dols, Bartolome**  
**55120 Mainz (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von keramischen hochtemperaturbeständigen Werkstoffen mit einem einstellbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und deren Verwendung**

(57) Verfahren zur Herstellung von keramischen hochtemperaturbeständigen Werkstoffen aus dem System  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Platin und dessen Legierungen, der im Bereich von  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegt, wobei Abmischungen von Komponenten, die Ma-

gnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) mit Anteilen zwischen 30 - 99 Gewichtsteilen und Magnesiumaluminat ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) mit Anteilen zwischen 1 - 70 Gewichtsteilen in jeweils verschiedenen Korngrößenverteilungen enthalten, gebrannt werden, wobei durch die Auswahl der Abmischungen und der Korngrößenverteilung in den Abmischungen der Ausdehnungskoeffizient eingestellt wird.

**EP 1 072 569 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zu Herstellung von keramischen, hochtemperaturbeständigen Werkstoffen mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{30-1400\text{ }^{\circ}\text{C}}$  im Bereich von Platin und dessen Legierungen von  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und auf die Verwendung dieser keramischen Werkstoffe.

[0002] Magnesiawerkstoffe sind als feuerfeste Werkstoffe, insbesondere in Form von Steinen seit langem bekannt und haben in den letzten 30 Jahren große Bedeutung z. B. als Kammergittersteine in der Glasindustrie, in Roheisenmischern als Verschleißfutter und auch bei Drehrohröfen in der Zementindustrie gewonnen.

[0003] Die Merkmale von Magnesiateinen und damit die Herstellung richten sich nach dem Verwendungszweck. Übliche Steine haben eine hohe Kaltdruckfestigkeit, eine niedrige Porosität und erweichen unter Belastung in oxidierender Atmosphäre bei etwa  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

[0004] Allerdings ist die Temperaturwechselbeständigkeit nicht sehr gut, da die Wärmedehnung bei  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  bereits 2 % erreichen kann.

[0005] Erhebliche Verbesserungen lassen sich hier durch flußmittelarme, insbesondere eisenarme Magnesiasinter als Rohstoffe, Variationen des Kornaufbaus, des Verdichtungsgrades oder durch Zusätze, beispielsweise von Spinell ( $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ) oder Chromerz erreichen.

Dabei hat der Anteil von Magnesiaspinellsteinen in den letzten Jahren auf Kosten der chromerz-haltigen Varianten wegen der Umweltproblematik deutlich zugenommen.

[0006] Aus der deutschen Auslegeschrift DE-AS 1 471 174 ist ein Verbundkörper aus einem Teil aus metallischem Titan und einem Keramikgegenstand aus dem System Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Titandioxid bekannt.

[0007] Dieser Verbundkörper ist gekennzeichnet durch eine zumindest teilweise chemische Bindung zwischen Titan und Keramik. Dies wird durch den zwingenden Gehalt an Titandioxid deutlich.

[0008] Der Verbundkörper darf auch ausweislich keine kiesel säurehaltige Keramik enthalten. Der Verbundkörper wird zur Herstellung von Elektronenröhren verwendet. Des weiteren handelt es sich bei dem in der DE-AS 1 471 174 angegebenen Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers um eine Mischfällung. Im Gegensatz dazu läßt sich die erfindungsgemäße Keramik aber ausschließlich durch Sinter- und/oder Schmelzprozesse herstellen.

[0009] Ein keramischer Werkstoff aus wenigstens zwei Metalloxiden, wobei die Metalle unterschiedliche Wertigkeiten aufweisen ist beispielsweise auch aus der EP 0 739 864 A1 abzuleiten, mit einem Spinell als Hauptphase, wobei das Oxid des niederwertigen Metalls über das stöchiometrische Verhältnis 1:1 hinaus im Spinellgitter vorhanden und darin gelöst ist. Dabei ist der metallische Anteil des ersten Oxides Magnesium und der metallische Anteil des zweiten Oxides Aluminium.

[0010] Solche keramischen Werkstoffe nach der EP 0 739 864 A1 kommen in der chemischen Industrie, der Metallindustrie und der keramischen Industrie dort zur Anwendung, wo beispielsweise alkalische Medien bei erhöhter Temperatur in gas- und/oder flüssigkeitsdichte Behälter eingeschlossen, in Leitungen geführt oder über diese separiert werden müssen.

[0011] Bei diesen Werkstoffen muß jedoch immer sichergestellt sein, daß die Menge des Magnesiumoxids nur um soviel größer ist, daß das MgO in dem Spinell gelöst bleibt, und als einzige Phase nur der Spinell röntgenographisch zu identifizieren ist.

[0012] Die Verwendung einer feuerfesten Gießmasse auf Basis eines hydratationsempfindlichen Metalloxides, wie MgO, mit Kohlenstoff-Anteilen, einem Dispergiermittel und reaktiver Kieselsäure zur Auskleidung oder Reparatur der erosionsgefährdeten Zonen eines metallurgischen Schmelzgefäßes legt die DE 195 18 468 A1 offen.

[0013] Als weitere Literaturstellen, die  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ -Spinell-Werkstoffe betreffen, sind beispielhaft anzuführen:

- "MAGNESIO-ALUMINATE SPINEL - A POTENTIAL RAW MATERIAL FOR MAKING NEW GENERATION REFRACTORIES" von B. Ghosh, P. Chakraborty, P.G. Pal, S. K. Mitra, and K. S. Swaminathan; Tata Refractories Limited, India, veröffentlicht in "Global Development of Refractories", Proc. of the UNITECR '95 Congress, Kyoto, Japan, Nov. 19 - 22, 1995, Seiten 541 - 549.
- "SINTERED MgO CLINKER CONTAINING  $\text{Al}_2\text{O}_3$ " von Kaneyasu, Akira and Shimatsu, Satoshi, Technical Div., Ube Chemical Ind. Co.Ltd., Ube, Japan, and Shima, Hiromi, Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ., Ube, Japan, veröffentlicht in "Global Development of Refractories", Proc. of the UNITECR '95 Congress, Kyoto, Japan, Nov. 19 - 22, 1995, Seiten 550 - 557.
- "PERIKLAS-SPINELLERZEUGNISSE MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN DURCH GEZIELTEN  $\text{TiO}_2$ -ZUSATZ" von Wolfgang Schulle, Ph. Gia Khanh, und Vu Tuan Anh, veröffentlicht in Veitsch-Radex Rundschau 1 - 2/1995, Seiten 563 - 567.

- "MECHANICAL PROPERTIES OF MODEL MAGNESIA-SPINEL COMPOSITE MATERIAL" von C. Aksel, R. W. Davidge, P.D. Warren and F. L. Riley, School of Materials, University of Leeds, Leeds LS 2, 9JT, UK, veröffentlicht in Key Engineering Materials Vols. 132 - 136 (1997), Seiten 1774 - 1777; 1997 Trans Tech Publications, Switzerland.

5

**[0014]** Keine der angeführten Literaturstellen befaßt sich aber mit der Aufgabenstellung und der Lösung der vorliegenden Erfindung.

10

**[0015]** In Glasschmelzöfen und bei der Heißformgebung von Glasgegenständen werden Bauteile eingesetzt, die aus Refraktärkeramik und -metallüberzügen aufgebaut sind. Die dabei zur Zeit eingesetzten keramischen feuerfesten "Träger"-Werkstoffe weisen mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca.  $0,5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  (Quarz) bis ca.  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Sillimanit, Mullit, Korund) im Temperaturbereich 30 - 1400 °C deutlich niedrigere Werte auf als Platin und Pt-Legierungen mit  $\alpha_{30-1400 \text{ °C}}$  von  $11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Schadensanalysen weisen Falten- und Rißbildung im Platinmantel als häufige Ausfallursache der eingesetzten Bauteile aus, die infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung bei der Werkstoffe entstanden sind.

15

**[0016]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von keramischen, feuerfesten Werkstoffen mit einem an Platin und dessen Legierungen anpaßbaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorzustellen. Weiter ist es Aufgabe der Erfindung die erfindungsgemäßen Werkstoffe bezüglich Zusammensetzung, Kornaufbau, Formgebungsverfahren, Brennbedingungen und weiterer Eigenschaften, wie mechanische Festigkeit, thermomechanische Eigenschaften, Bearbeitbarkeit durch Drehen, Schleifen und Bohren so zu optimieren, daß sie den bisher eingesetzten Werkstoffen wie Sillimanit und Mullit nahe kommen.

20

**[0017]** Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß Abmischungen von Komponenten die Magnesiumoxid (MgO) mit Anteilen zwischen 30 - 99 Gewichtsteilen und Magnesiumaluminat ( $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ) mit Anteilen zwischen 1 - 70 Gewichtsteilen in jeweils verschiedenen Korngrößenverteilungen enthalten, gebrannt werden, wobei durch die Auswahl der Abmischungen und der Korngrößenverteilung in den Abmischungen der Ausdehnungskoeffizient eingestellt wird.

25

**[0018]** Eine zweite Möglichkeit die Aufgabe der Erfindung zu lösen, besteht darin Abmischungen von Komponenten zur Bildung von 1 - 70 Gewichtsteilen  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  in jeweils verschiedenen Korngrößenverteilungen mit einem so hohen Überschuß an MgO zu brennen, daß kein weiterer Zusatz von MgO bildenden Komponenten notwendig ist.

30

**[0019]** Durch die Zusammensetzung, den Kornaufbau, und das Herstellungsverfahren lassen sich dabei auch Feuerfestigkeit und thermomechanische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Keramiken an die jeweiligen Einsatzbedingungen der herzustellenden Bauteile anpassen.

**[0020]** Weitere Eigenschaften wie mechanische Festigkeit und Bearbeitbarkeit durch Drehen, Schleifen und Bohren kommen dann auch denen der bisher eingesetzten Werkstoffe, insbesondere Sillimanit und Mullit, sehr nahe oder sind z. T. sogar besser.

35

**[0021]** Die Werkstoffe werden nach einer Ausführungsform der Erfindung aus Abmischungen mit Anteilen von 30 - 99 Gewichtsteilen MgO und mit Anteilen von 1 - 70 Gewichtsteilen  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  aufgebaut. MgO wird dabei bevorzugt als Sintermagnesit und  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  als Magnesiumaluminatspinell eingebracht. MgO und  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  werden in den Kornfraktionen < 0,1 mm, 0 - 1 mm und 1 - 5 mm verwendet.

40

**[0022]** Das jeweilige Kornspektrum der eingesetzten Rohstoffe kann an die Größe der herzustellenden Teile und an spezielle Anforderungen wie z. B. die Oberflächengüte bzw. -rauigkeit des zu bearbeitenden Formkörpers angepaßt werden, in dem z. B. Rohstoff mit einer maximalen Korngröße von 0,01 mm, 0,1 mm, 1 mm oder 5 mm eingesetzt wird, wobei die Korngrößenverteilung, d. h. die Anteile der einzelnen Kornfraktionen, im allgemeinen nach dem Prinzip einer möglichst dichten Packung gewählt werden.

45

**[0023]** Üblicherweise enthalten die Abmischungen Zusätze von 0 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere von 1,5 bis 7 Gewichtsteilen Kalziumaluminatzement und Zusätze von 0 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere von 2 bis 8 Gewichtsteilen Mikrosilika. Des weiteren werden Zusätze von 0 bis 12 Gewichtsteilen, insbesondere von 1 bis 10 Gewichtsteilen Wasser zugegeben.

50

**[0024]** In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Werkstoffe wird statt einer hydraulischen Bindung mit Kalziumaluminatzement (CA-Zement) das Pressen als Formgebungsverfahren angewendet, so daß keine Zusätze von CA-Zement und Mikrosilika eingeführt werden, sondern ein organisches Preßhilfsmittel und/oder Binder in einer Menge von 0 - 20 Gewichtsteilen und/oder Wasser in einer Menge von 0 - 12 Gewichtsteilen.

**[0025]** Als weitere Alternative besteht die Möglichkeit, dem Versatz einen Zusatz von 0,0 - 0,5 Gewichtsteilen Schäumungsmittel z. B. anionische Tenside mit einem Stabilisator, z. B. Polysaccharid und/oder von 0 - 20 Gewichtsteilen porenbildenden, z. B. ausbrennbaren Substanzen, wie Kunststoffgranulaten beizumischen, um eine Porosität definierter Größe zu erreichen und so Dichte und Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes zu senken und anzupassen.

55

**[0026]** Die Abmischungen können also auch organische Zusätze als Binder, Preßhilfsmittel, Schäumungsmittel, porenbildende Ausbrennmittel in Mengen von 0 bis 20 Gewichtsteilen enthalten. In bevorzugter Ausführungsform sind die Komponenten zur Bildung von  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  genau stöchiometrisch zur Ausbildung dieser Verbindung eingestellt,

eingbracht. Es ist aber nach der Erfindung auch möglich, die Komponenten zur Bildung von  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  überstöchiometrisch, mit einem Überschuß an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}$  einzubringen.

[0027] Zusammenfassend kann gesagt werden, daß nach der vorliegenden Erfindung die Trägersubstanzen von Magnesiumaluminat sowohl als stöchiometrisch auf die Verbindung  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  eingestellte, als auch einen Überschuß an  $\text{MgO}$  oder an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisende Ausgangsstoffe eingesetzt werden können. Als Variante in der Anwendung einer Magnesiumaluminatträgersubstanz ist es möglich, ein gesintertes bzw. geschmolzenes Produkt mit entsprechend : hohem  $\text{MgO}$ -Überschuß zu verwenden, so daß die zusätzliche Verwendung einer  $\text{MgO}$ -Trägersubstanz nicht mehr notwendig ist und als Hauptkomponente nur ein Sinter bzw. Schmelzprodukt eingesetzt wird. In alternativen Ausführungsformen können als Trägersubstanzen von Magnesiumoxid und -aluminat auch geschmolzene Fertigprodukte, wie CerMagFX und CerMag 67 der Fa. CERMATCO Ltd. verwendet werden.

[0028] Die Erfindung wird nachstehend an Hand von 4 Ausführungsbeispielen noch näher beschrieben:

#### Beispiel 1

[0029] Zwei Hauptkomponenten, Magnesiumoxid in Form von Sintermagnesit und Magnesiumaluminat in Form von MA-Spinellsinter werden in den im folgenden angegebenen Kornfraktionen und Gewichtsteilen, mit Zusätzen von Kalziumaluminat-(CA-)Zement, Mikrosilika und Wasser (Anteile bezogen auf die Gesamtmenge der Hauptkomponenten) in einem Mischer homogenisiert und zu einer Masse verarbeitet, die in einer Form mittels Vibrationstechnik verdichtet wird.

Sintermagnesit ( $\text{MgO}$ )	
< 0,1 mm	35 %
1 - 3 mm	30 %

MA-Spinellsinter ( $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ )	
0 - 1 mm	15 %
1 - 3 mm	20 %

Zusätze (Anteile bezogen auf die Gesamtmenge der Hauptkomponenten)		
CA-Zement	6 %	(z. B. CA-25® der Firma ALCOA)
Mikrosilika	3 %	(z. B. Silubit FB 10® der Firma Zschimmer & Schwarz)
Wasser	6 %	

[0030] Nach einer Abbindezeit des CA-Zements von ca. 24 h wird der Rohling entformt und bei ca. 110 °C bis zu Gewichtskonstanz getrocknet.

[0031] Anschließend wird er in einem elektrisch beheizten Kammerofen nach folgendem Temperaturprogramm gebrannt:

100 K/h	1400 °C	6 h
100 K/h	1000 °C	0 h
Abkühlung auf Raumtemperatur (Heizung aus)		

[0032] Der entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Körper weist ein thermisches Ausdehnungsverhalten auf, das dem der PtRh10-Legierung sehr gut angepaßt ist.

[0033] Die Werte der entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten betragen:

	PtRh10	M-MA-Werkstoff ( $\text{MgO} - \text{Mg Al}_2\text{O}_4$ ) (nach Beispiel 1)
$\alpha_{30-1400\text{ °C}} [1/\text{K}] \cdot 10^{-6}$	11,6	11,0
$\alpha_{1000-1300\text{ °C}} [1/\text{K}] \cdot 10^{-6}$	13,3	13,5

[0034] Der nach dem im oben beschriebenen Beispiel hergestellte Werkstoff kann sowohl im ungebrannten als auch

im gebrannten Zustand, ähnlich wie die bisher in den Keramik-Edelmetall-Verbunden eingesetzten Werkstoffe Sillimanit und Mullit maschinell bearbeitet werden und weist eine ähnliche mechanische Festigkeit auf.

## Beispiel 2

[0035] Die Vorgehensweise ist ähnlich wie im Beispiel 1, mit folgenden Änderungen in den Anteilen und den Kornfraktionen der Hauptkomponenten:

Sintermagnesit (MgO)	
< 0,1 mm	15 %
0 - 1 mm	30 %
1 - 3 mm	30 %

MA-Spinellsinter (Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	
<0,1 mm	20 %
0-1 mm	5 %

[0036] Der wie im Beispiel 1 hergestellte Werkstoff weist entsprechend den im folgenden aufgeführten Werten einen im Temperaturbereich von 30 - 1400 °C um etwa 2 % höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, als die PtRh10-Legierung.

	PtRh10	M-MA-Werkstoff (MgO - Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (nach Beispiel 2)
$\alpha_{30-1400\text{ °C}} [1/K] \cdot 10^{-6}$	11,6	11,8
$\alpha_{1000-1300\text{ °C}} [1/K] \cdot 10^{-6}$	13,3	14,5

[0037] Dadurch ist es möglich eine Zugspannung in dem die Keramik umgebenden Metall, bei einer Anwendungstemperatur von 800 - 1400 °C zu erzeugen, so daß einer Entstehung von Falten noch effektiver vorgebeugt werden kann. Außerdem ist infolge des deutlich niedrigeren Anteils der Feinkornfraktion (<0,1 mm) des Sintermagnesits die Hydratationsbeständigkeit dieser Werkstoffvariante nach dem Brennen höher als im Fall der Variante nach Beispiel 1.

## Beispiel 3

[0038] Die Vorgehensweise ist ähnlich wie im Beispiel 1, mit folgenden Modifikationen in den Anteilen und den Kornfraktionen der Hauptkomponenten:

Sintermagnesit (MgO)	
<0,1 mm	5 %
0 - 1 mm	75 %

MA-Spinellsinter (Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	
<0,1 mm	20 %

[0039] Der entsprechend dem Beispiel 1 hergestellte Werkstoff weist ein thermisches Ausdehnungsverhalten ähnlich dem der Variante nach Beispiel 2 auf.

	PtRh10	M-MA-Werkstoff (MgO - Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (nach Beispiel 3)
$\alpha_{30-1400\text{ °C}} [1/K] \cdot 10^{-6}$	11,6	11,6
$\alpha_{1000-1300\text{ °C}} [1/K] \cdot 10^{-6}$	13,3	14,8

[0040] Durch einen deutlich feineren Kornaufbau zeichnet sich diese Werkstoffvariante durch eine geringere Ober-

flächenrauigkeit nach einer mechanischen Bearbeitung aus und eignet sich insbesondere für kleinere Bauteile mit komplizierter Form, bei denen komplexe Geometrien maschinell mit engen Maßtoleranzen ausgearbeitet werden müssen.

#### 5 Beispiel 4

[0041] Zwei Hauptkomponenten, Magnesiumoxid in Form von Sintermagnesit und Magnesiumaluminat in Form von MA-Spinellsinter werden in den Kornfraktionen und Anteilen wie in einem der Beispiele 1 - 3 homogenisiert und unter Zusatz von 0 - 5 % Wasser und/oder organischen Preßhilfsmitteln in entsprechenden Formen mit Hilfe einer hydraulischen Presse, isostatisch bzw. uniaxial vepreßt. Die gepreßten Rohlinge werden anschließend bei ca. 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und bei einer maximalen Brenntemperatur von 1700 °C gebrannt.

Bei dieser Werkstoffvariante können im Vergleich zu den Varianten nach den Beispielen 1 - 3 bessere thermomechanische Eigenschaften erzielt werden. Die Anwendung des hydraulischen Pressens als Formgebungsverfahren ermöglicht die Vermeidung von Zusätzen wie z. B. CA-Zement und Mikrosilika bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Feuerfest-Keramik, die durch Bildung von relativ niedrighschmelzenden Eutektika die thermomechanischen Eigenschaften des Werkstoffes negativ beeinflussen können und dessen Anwendung bei Einsatztemperaturen im Bereich oberhalb 1600 °C unter mechanischer Belastung unmöglich machen können.

[0042] Durch Anwendung der entsprechend der Erfindung hergestellten Werkstoffe an solchen Stellen, an denen keramische Materialien im Kontakt mit Platin eingesetzt bzw. mit Platin sowie Pt-Legierungen ummantelt werden, z. B. Rührer, Elektroden-Körper, Ziehdüsen, Speiser-Nadeln u. a., können Schäden vermieden werden, die bisher üblicherweise durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Edelmetall/-legierung und Feuerfest-Material hervorgerufen werden. Auf diese Weise kann die Einsatzdauer solcher Bauteile verlängert werden.

Weiterhin ermöglichen die Werkstoffe durch den an das umgebende Metall angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Einführung von neuen bzw. verbesserten Formgebungsverfahren, die eine bisher nicht erreichbare Produktqualität ermöglichen.

[0043] Hierfür sei als Beispiel insbesondere aufgeführt:

[0044] Beim Einsatz eines entsprechend der Erfindung hergestellten keramischen Trägerkörpers an einer Sonderpfeife (Platin (PtRh10)-ummantelt) einer Dannerrohrzuganlage für Glasrohre wurde eine zumindest 20 mal längere Standzeit als bei einer herkömmlichen Pfeife erreicht.

Dabei wird ein bisher nicht erreichbares, langandauernd niedriges Niveau der Waddickenunterschiede (WDU) von  $\leq 2 - 3$  % erreicht, das einen großen Qualitäts- und Herstellkosten-Vorsprung zur Folge hat.

[0045] Die durchschnittliche Standzeit einer herkömmlichen Pfeife - schlickergegossene Aluminosilicat-Keramik (Schamotte), ohne Platinummantelung - beträgt ca. 14 - 20 Tage. Der Austausch der Pfeife erfolgt meist wegen der Ziehstreifen und/oder zu großen Waddickenunterschieden (WDU).

[0046] Die Standzeit der ersten Sonderpfeifen mit einem keramischen Träger-Werkstoff entsprechend dieser Erfindung, platinummantelt hergestellt, betrug über 300 Tage ohne Unterbrechung, ohne Ziehstreifen, ohne Kristalle, wobei darüberhinaus mehrfacher Einsatz des keramischen Körpers möglich ist.

	konventionelle Pfeife	Sonderpfeife
WDU [%]	ca. 2 - 7 mit zunehmender Einsatzdauer steigender WDU-Wert	2 - 3 gleichbleibend stabil

#### 45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen hochtemperaturbeständigen Werkstoffen aus dem System  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Platin und dessen Legierungen, der im Bereich von  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegt,

dadurch gekennzeichnet,

daß Abmischungen von Komponenten, die Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) mit Anteilen zwischen 30 - 99 Gewichtsteilen und Magnesiumaluminat ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) mit Anteilen zwischen 1 - 70 Gewichtsteilen in jeweils verschiedenen Korngrößenverteilungen enthalten, gebrannt werden, wobei durch die Auswahl der Abmischungen und der Korngrößenverteilung in den Abmischungen der Ausdehnungskoeffizient eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß  $\text{MgO}$  als Sintermagnesit und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  als Magnesiumaluminatspinell in die Abmischungen eingebracht wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß MgO und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in den Kornfraktionen < 0,1 mm, 0 - 1 mm, 1 - 5 mm eingesetzt wird.
  
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Komponenten zur Bildung von  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  stöchiometrisch zur Ausbildung dieser Verbindung eingestellt, eingebracht werden.
  
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Komponenten zur Bildung von  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  überstöchiometrisch mit einem Überschuß an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder MgO eingebracht werden.
  
- 15 6. Verfahren zur Herstellung von keramischen hochtemperaturbeständigen Werkstoffen aus dem System MgO -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Platin und dessen Legierungen, der im Bereich von  $9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  bis  $15 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  liegt,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß Abmischungen von Komponenten zur Bildung von 1 - 70 Gewichtsteilen  $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$  in jeweils verschiedenen Korngrößenverteilungen mit einem so hohen Überschuß an MgO gebrannt werden, daß kein weiterer Zusatz von MgO bildenden Komponenten notwendig ist, wobei durch die Auswahl der Abmischungen und der Korngrößenverteilung dieser Abmischungen der Ausdehnungskoeffizient eingestellt wird.
  
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Abmischungen von Komponenten in den Kornfraktionen < 0,1 mm, 0 - 1 mm, 1 - 5 mm eingesetzt werden.
  
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß in die Abmischungen Zusätze von 0 bis 10 Gewichtsteilen Kalziumaluminatzement eingemischt werden.
  
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß in die Abmischungen Zusätze von 1,5 bis 7 Gewichtsteilen Kalziumaluminatzement eingemischt werden.
  
- 40 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß in die Abmischungen Zusätze von 0 bis 10 Gewichtsteilen Mikrosilika eingebracht werden.
  
- 45 11. Verfahren nach Anspruch 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß in die Abmischungen Zusätze von 2 bis 8 Gewichtsteilen Mikrosilika eingebracht werden.
  
- 50 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß zu den Abmischungen Zusätze von 0 bis 12 Gewichtsteilen Wasser gegeben werden.
  
- 55 13. Verfahren nach Anspruch 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß zu den Abmischungen Zusätze von 1 bis 10 Gewichtsteilen Wasser gegeben werden.
  
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß zu den Abmischungen organische Zusätze, als Binder, Preßhilfsmittel, Schäumungsmittel, porenbildende Ausbrennmittel in Mengen von 0 bis 20 Gewichtsteilen gegeben werden.
  
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,  
**dadurch gekennzeichnet,**

## EP 1 072 569 A1

daß die Komponenten in einem vorgesinterten Zustand (kombinierter Sinter) eingebracht werden.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,  
**dadurch gekennzeichnet,**

5 daß die Komponenten als Sinter- oder Schmelzprodukte in die Abmischungen eingebracht werden.

17. Verwendung eines keramischen Werkstoffes hergestellt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche  
1 bis 16 als Träger-Bauteil für Metallüberzüge für Rührer, Elektroden-Körper, Ziehdüsen, Speiser-Nadeln und Rohr-  
zuanlagen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 3390

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126061 A (KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK), 16. Mai 1995 (1995-05-16) * Zusammenfassung * * Abbildung 1 *	1-7, 12-16	C04B35/043 C04B35/443 C04B35/66 C03B7/086 C03B5/167 C03B17/04
X	US 4 780 434 A (WATANABE TAKASHI ET AL) 25. Oktober 1988 (1988-10-25) * Anspruch 1 * * Beispiele * * Tabelle 2 *	1-7, 12-16	
X	US 4 400 474 A (COPPERTHWAITTE MARTIN ET AL) 23. August 1983 (1983-08-23) * Ansprüche 10,17-19 * * Beispiele * * Spalte 5, Zeile 42 - Zeile 47 *	1-9, 12-16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 2000	Prüfer Rosenberger, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

BEST AVAILABLE COPY

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3390

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 07126061 A	16-05-1995	KEINE	
US 4780434 A	25-10-1988	JP 1854179 C	07-07-1994
		JP 5056305 B	19-08-1993
		JP 61227963 A	11-10-1986
		JP 1809775 C	10-12-1993
		JP 5009385 B	04-02-1993
		JP 61083670 A	28-04-1986
		DE 3532228 A	17-04-1986
		FR 2571043 A	04-04-1986
		KR 9000139 B	20-01-1990
US 4400474 A	23-08-1983	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

BEST AVAILABLE COPY